Riassunto punti chiave 1° capitolo del Kreibig (optical properties of metal clusters)

Def. Metal Cluster: high surface to volume atoms

Optical response of the clusters follows from classical electrodynamics, a two step approach first put forth by Mie
A second way is to calculate the optical response directly from the electronic structure of the cluster by applying various quantum mechanical methods

Experiments aims to extract the size-dependence of electronic properties and structures of the clusters, underlying SPECTRA (of various kind)

THEORETICAL CONSIDERATIONS
we begin with a classical description of the optical material function $\varepsilon(\omega)$ of metals
all the following theoretical calculations rely on it

1) cluster with size $(\phi) \geq 10\,nm$ $\varepsilon(\omega)$ has it values of bulk and e^- size INDEPENDENT

- dice di andare a calcolare la risposta ottica per large isolated clusters, cioè singoli cluster metallici con l'elettrodinamica classica.

- dice che per molti MATERIALI gli spettri sono dominati da RISONANZE COLLETTIVE dette NIE RESONANCES / Surface-plasma resonances

- dice che sarà dimostrato che le OPTICAL MATERIAL FUNCTIONS sono quantità che determinano non solo la posizione ma anche la forma di queste risonanze

NOTA: se i cluster sono molto grandi ci sono effetti di ritardo del campo tra across the particle, che provocano RED SHIFT e BROADENING delle risonanze

2 - SMALL Clusters $\varnothing < 10$ nm
Qui $\varepsilon = \varepsilon(\omega, R)$, cioè l'optical material function è funzione della dimensione della particella

3 - CASI REALISTICI di sistemi / insieme di Clusters: le risonanze di NIE sono SMEARED OUT a causa delle distribuzioni di $\varnothing$ e forma. Non da ultimo vi è l'influenza dei substrati (BOUNDARY CONDITIONS)

NOTA: ai cluster molto piccoli andrebbero applicati metodi quantomeccanici, inoltre il response ottico è complicato dall'interazione tra le particelle / clusters

SINGLE CLUSTER / NP $R \geq 10$ nm
optical properties

OPTICAL MATERIAL FUNCTIONS di BULK METALS

Vengono detti "Free e⁻ metals" se la maggior parte delle proprietà elettroniche e ottiche sono dovute agli elettroni di conduzione.

Esempi sono i metalli alcalini e tra some extent "nobili"

Mg, Al

- Questi metalli hanno bande di valenza completamente piene
- e bande di conduzione parzialmente piene

(CALDA RADIAZIONE E.M.)

il loro response lineare è descritto da $\varepsilon(\omega)$ $[\mu=1]$ per le alte frequenze del visibile.

Per questi free e⁻ metals $\varepsilon(\omega)$ è governato dalle transizioni DENTRO LA BANDA DI CONDUZIONE

mentre per gli altri metalli ci sono contributi sostanziali delle transizioni interbande

- da bande inferiori (low lying) → bande conduz
- da bande conduzione → livelli + alti non occupati

i metalli nobili costituiscono un caso speciale di metalli monovalenti che mostrano entrambi i tipi di transizione.

(a) FREE ELECTRON OPTICAL RESPONSE ($\varepsilon(\omega)_{free}$)

Drude - Lorentz - Sommerfeld MODEL (cioè solo x e⁻ di conduzione) cioè free-metals

Considera solo 1 e⁻ di conduzione (libero) influenzato da forze esterne. Il response macroscopico viene ottenuto moltiplicando quello microelettronico per il n° di e⁻

L'accoppiamento in questo caso è massimo visto che tutti gli e^- agiscono in fase, cioè coerentemente alla perturbazione esterna, cioè la parte elettrica del campo Em ext. SENZA CORREZIONI DI CAMPO LOCALE

$m_e \rightarrow$ free e^- mass

$E_{ext} \rightarrow \vec{E} = \vec{E}_0 e^{-i\omega t}$

moto e^- nel free-field case $\rightarrow m_e \frac{\partial^2 \vec{r}}{\partial t^2} + m_e \Gamma \frac{\partial \vec{r}}{\partial t} = e\vec{E}_0 e^{-i\omega t}$

Γ = damping constant fenomenologica

Per estendere il modello agli e^- legati bisogna aggiungere una RESTORING FORCE che determina le autofrequenze dell'elettrone oscillante

la soluzione dell'equazione del moto fornisce il momento di dipolo $\vec{p} = e\vec{r}_0$

e la Polarizzazione $P = n_e \vec{p}$ $\quad n_e = n^\circ e^-$/unità di volume

MEZZO ISOTROPO: $\bar{P} \parallel \bar{E}$

DEFINIZIONE : $\varepsilon = 1 + \frac{P}{\varepsilon_0 E}$

" : $n + ik = \sqrt{\varepsilon}$

" : $\bar{P} = n_e \alpha \bar{E}$ $\quad \alpha$ = polarizzabilità

si ha : $\varepsilon - 1 = \frac{1}{\varepsilon_0} n\alpha$

: $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ per un sistema di n e^- $\rightarrow$ unità di volume $\rightarrow$

$$\rightarrow \varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\Gamma\omega}$$

$$= 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \Gamma^2} + i\frac{\omega_p^2 \Gamma}{\omega(\omega^2 + \Gamma^2)}$$

con $\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{\varepsilon_0 m_e}}$ DRUDE PLASMA FREQUENCY

la costante di rilassamento Γ può essere legata al cammino libero medio dell'e^-

$\Gamma = \frac{v_F}{\ell}$ $\quad v_F$ = Fermi velocity

APPROSSIMAZIONI

$\omega \gg \Gamma$:

$$\begin{cases} \varepsilon_1(\omega) \simeq 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \\ \varepsilon_2(\omega) \simeq 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^3}\Gamma \end{cases}$$

CASI PARTICOLARI

$\omega = \omega_p$ per $\varepsilon_1(\omega) = 0$ VOLUME PLASMON FREQUENCY

DIFFERENTE ESPRESSIONE

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \chi^{DS}(\omega)$$

$\chi^{DS}(\omega)$ suscettività di Drude-Sommerfeld FREE e^-

COUPLING e^- – ION CORE

introducendo una m_{eff} detta anche CRITICAL MASS questo modifica/altera ω_p

(b) INTERBAND TRANSITIONS IN REAL METALS

tutti gli e^-, anche quelli dei core levels contribuiscono alla funzione dielettrica

Di fatto gli e^- che danno transizioni interbanda danno un CONTRIBUTO ADDITIVO COMPLESSO alla SUSCETTIBILITÀ

$$\chi^{IB} = \chi_1^{IB} + i\chi_2^{IB}$$

χ_2^{IB} → parte immaginaria che descrive la dissipazione di energia
diventa importante solo per frequenze che avvengono le transizioni interbanda

χ_1^{IB} → parte reale che diventa importante a frequenze + basse (delle IB) - Qualche volta è rimpiazzata da un valore medio indipendente dalla frequenza chiamato polarizzazione della ion core χ^{core}

ESTENSIONE SEMICLASSICA DELLA FORMULA DI DRUDE PER REALISTIC METALS

per metalli realistici il response lineare è traced back al modello di struttura a bande dello stato solido

la funzione dielettrica risultante è determinata dalla struttura a bande $E(\vec{k})$ e gli elementi della matrice di transizione $\underline{M}_{if}$ che descrivono le transizioni interbanda.

In approssimazione di dipolo con Hamiltoniano e^-, fotone per transizioni dirette è

(Bassani, Parravicini)

$$\chi_{IB} = \frac{8\hbar^3\pi e^2}{m_{eff}^2} \sum_{i,f} \int_{BZ} \frac{2d\vec{k}}{(2\pi)^3} \left| e\, \underline{M}_{if}(\vec{k}) \right|^2 \cdot$$

χ_1^{IB}

$$\cdot \left\{ \frac{1}{P\left[E_f(\vec{k}) - E_i(\vec{k})\right]\left[E_f(\vec{k}) - E_i(\vec{k})\right]^2 - \hbar^2\omega^2} \right.$$

$$+ i \underbrace{\frac{\pi}{2\hbar^3 \omega^2} \delta[E_f(\vec{k}) - E_i(\vec{k}) - \hbar\omega]}_{\chi_{2IB}} \Big\}$$

e denota un vettore unitario lungo $\vec{E}$ (campo elettrico)

concentrandosi su χ_2^{IB} si trova

$$\omega^2 \chi_2^{IB} \propto \sum_{i,f} \int_{BZ} d^3\vec{k}\, |M_{if}|^2 \delta[E_f(\vec{k}) - E_i(\vec{k}) - \hbar\omega]$$

$M_{if} = \langle f | er | i \rangle$ operatore dipolo

$E_{i,f}$ energie dei livelli elettronici iniziali e finali.

Assumendo M_{if} costante in BZ cioè elementi di matrice indipendenti dal vettore d'onda

si ha

$$\omega^2 \chi_2^{IB} \propto \sum_{i,f} |M_{if}|^2 J_{if}(\omega)$$

$J_{if}(\omega)$ = Joint density of states

$$= \frac{2}{(2\pi)^3} \int_{BZ} d^3k\, \delta[E_f(\vec{k}) - E_i(\vec{k}) - \hbar\omega]$$

così chiamata perché dà la densità

di coppie di stati (uno pieno e uno vuoto) separati da energia $\hbar\omega$

Riflette la forma delle bande elettroniche coinvolte nella transizione

Tutti i parametri m, m_e, Γ, $E_r(\vec{k})$, $E_f(\vec{k})$, n_{if} per cluster sufficientemente piccoli mostrano dipendenza dalla size.

INTERBAND threshold

NOBLE metal es. Cu : 4eV per e⁻ di conduzione a livelli + alti.

3d → 4sp (banda di conduzione) 2eV

COMPLEX DIELECTRIC FUNCTION incorpora tutte le proprietà ottiche del materiale è

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \chi^{IB}(\omega) + \chi^{DS}(\omega)$$

è interessante che in $\varepsilon(\omega)$ i contributi si sommano, mentre negli spettri ottici no

Noble metals like Cu, Ag, Au have completely filled 3d, 4d, 5d shells and just one electron in the 4s, 5s, 6s bands respectively.

è stato dimostrato che c'è una regione intermedia tra il comportamento "Drude" puro e le interbande

FUNDAMENTAL PROPERTIES of the DIELECTRIC FUNCTION of matter

Real part → describes polarization

Im part → " energy dissipation

Queste dipendono l'una dall'altra e sono legate

delle relazioni di Kramers – Kronig, chiamate anche integrali di dispersione.

Usando il $\lim_{\omega \to \infty} \chi(\omega) = 0$ si trova che la parte reale $\varepsilon_1(\omega)$ è collegata alla parte immaginaria $\varepsilon_2(\omega)$ da queste relazioni

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\Omega \varepsilon_2(\Omega)}{\Omega^2 - \omega^2} d\Omega$$

dove
P = Parte principale dell'integrale
si hanno problemi perché l'integrale va da $0 \to \infty$ mentre i valori sperimentali di $\varepsilon_2(\omega)$ sono disponibili solitamente in regioni ristrette.

Ricordo $n + ik = \sqrt{\varepsilon_1 + i\varepsilon_2}$

Effetto pelle, skin depth δ si riferisce al campo elettrico

$$I = I_0 e^{-\gamma z} \qquad \gamma = \frac{2}{\delta} \text{ extinction coefficient}$$

Importante che δ è dell'ordine di ℓ (cammino libero medio di e⁻ di conduzione) e a basse frequenze perché deriva dall'elettrodinamica classica

L'attenuazione del campo EM è trascurabile per particelle di diametro $\leq 10\,nm$, mentre è importante in particelle più grandi dal momento che solo gli elettroni di superficie reagiscono al campo -
lo skin effect è presente nella trattazione elettrodinamica (non l'effetto pelle anomalo ma quello normale sì)

Queste cose fanno parte delle BOUNDARY CONDITIONS. (sharp o nanocali

e poi non capisco

RESPONSO QUASI STATICO di SMALL METAL SPHERE al campo elettrico $R \ll \lambda$

cariche positive nel cluster sono assunte come immobili

e quelle negative - gli e^- di conduzione - si muovono sotto l'influenza del campo esterno

Quando il cluster è messo in un campo E_m si ha uno scostamento delle cariche ⊖ rispetto a quelle ⊕

Usando le Boundary conditions (condizioni al contorno) alla superficie sferica si può calcolare la polarizzazione della sfera come un tutt'uno come causata dal campo em.

il CAMPO INTERNO è

$$E_i = E_0 \frac{3\varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m}$$

ε_m = cost. dielettrica mezzo circostante

$p = \varepsilon_m \alpha \bar{E}_0$ polarizzabilità della sfera

$$\alpha = 4\pi\varepsilon_0 R^3 \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m}$$

per $\varepsilon(0) = -\infty$ cioè nel caso dei metalli si ha l'espressione classica statica della polarizzabilità α_{cl} della sfera metallica

$$\alpha_{cl} = 4\pi\varepsilon_0 R^3$$

SOLO PER REGIMI QUASISTATICI (piccola sfera e campo em oscillante) si tiene la dipendenza temporale del campo ma non quella spaziale.

$\varepsilon \to \varepsilon(\omega)$

$\varepsilon_m \to \varepsilon_m(\omega)$

↳ di solito è presa come una costante in tutto le trattazione

Quando

$$|\varepsilon + 2\varepsilon_m| = \text{minimo}$$

i.e. $$[\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_m]^2 + [\varepsilon_2(\omega)]^2 = \text{minimo}$$

→ il campo elettrico interno $\bar{E}_i$ e la polarizzabilità α mostrano un comportamento risonante

→ Nel caso speciale di $\varepsilon_2(\omega)$ piccolo ($\varepsilon_2 \ll 1$) o di una piccola dipendenza dalla frequenza $\frac{\partial \varepsilon_2}{\partial \omega}$ la frequenza di risonanza può essere stabilita da una relazione comune e semplice

$$\varepsilon_1 = -2\varepsilon_m$$

usando la (★) e $\varepsilon_m = 1$ (tutto per free e⁻ metals) si trova la posizione delle risonanze

(★) $\varepsilon_1(\omega) \simeq 1$

$$\omega_1 = \frac{\omega_p}{\sqrt{3}} = \sqrt{\frac{N e^2}{m_e \alpha_{cl}}}$$

$\varepsilon_2(\omega) \approx 1 - \frac{\omega_p}{\omega^3}\pi$

Drude formula free e^-

$\alpha_{cl} = 4\pi\varepsilon_0 R^3$

N = n° totale e^-

Questa formula lega la polarizzabilità statica alla risonanza ottica

Questo con il semplice modello di un oscillatore, lo spostamento delle cariche negative dovuto a un campo elettrico dà luogo a cariche di Polarizzazione sulla superficie del Cluster

e quindi ad una forza di richiamo lineare che determina le AUTOFREQUENZE FINITE del sistema

Cioè gli è di conduzione in un cluster sferico si comportano come un sistema oscillatore

mentre in un materiale BULK si comporta come un SISTEMA RISSATORE (la frequenza di Drude, ω_p non viene eccitata dalla luce nel bulk)

NOTA: il problema delle autofrequenze di un fluido di fermi sferico è stato risolto nel 1937 da Jensen

---

Un'altra stima numerica di freq. di risonanza di Drude nel cluster

si ha esprimendo il volume della sfera in termini del RAGGIO di WIGNER-SEITZ r_s

che rappresenta il raggio di una sfera il cui volume è uguale al volume per elettrone di conduzione nel bulk : $R = r_s \sqrt[3]{N}$

si ha

$$\omega_1 = \sqrt{\frac{e^2}{m_e 4\pi \varepsilon_0 r_s^3}}$$

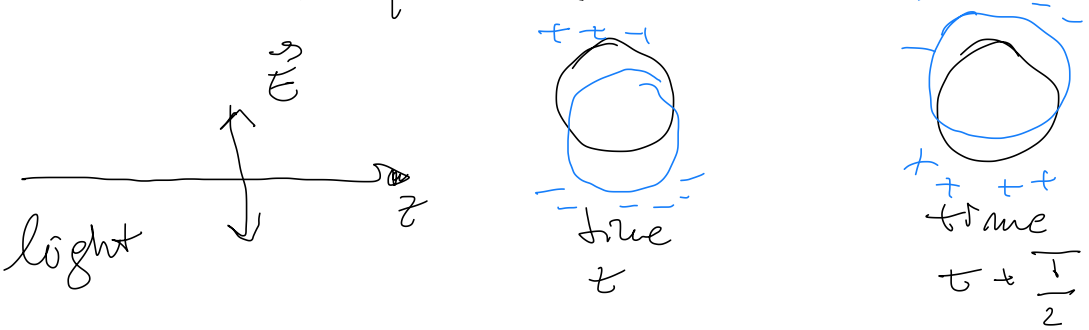
Stesso interpretato come la SURFACE PLASMON FREQUENCY CLASSICA

per Na $r_s = 3.93$ a.u. $= 0.208$ nm

e $\lambda_1 = 355$ nm

si chiama "surface" perché sebbene TUTTI gli e⁻ oscillino rispetto al positive background il principale effetto che produce LA FORZA DI RICHIAMO È LA POLARIZZAZIONE DI SUPERFICIE cioè la principale forza di richiamo viene prodotta dalla polarizzazione di superficie - per cui la frequenza plasmonica detta di superficie la Polarizzazione è dovuta alle cariche presenti entro la lunghezza di screening elettronica che è circa una distanza atomica nei metalli "good"

questa descrizione per la sfera può essere estesa a metalli di forma sferoidale, ellissoidi ... tenuto conto che diversi assi di simmetria hanno diverse autofrequenze.



eccitazione di un plasmone DIPOLARE da parte di un $\vec{E}$ di frequenza $\nu = \frac{1}{T}$

il plasmone dipolare, o per meglio dire, il PLASMONE A SIMMETRIA DIPOLARE, è l'unico tipo eccitabile in limite QUASI STATICO

SPECCHIETTO "QUASISTATICO" nel vuoto

Geometria	condiz. di Risonanza	frequenza di risonanza
sfera (dipole mode)	$\varepsilon_1(\omega) = -2$	$\omega_1 = \frac{\omega_p}{\sqrt{3}}$
superficie planare	$\varepsilon_1(\omega) = -1$	$\omega_1 = \frac{\omega_p}{\sqrt{2}}$
Bulk metal	$\varepsilon_1(\omega) = 0$	$\omega_1 = \omega_p$
thin film	$\frac{\varepsilon(\omega)+1}{\varepsilon(\omega)-1} = \pm \exp\left[-(\vec{k})_x d\right]$	$\omega_1 = \frac{\omega_p}{\sqrt{2}}\sqrt{1 \pm \exp[-k_x d]}$

x // film
d = spessore

Ellissoide $\varepsilon_1(\omega) = -\frac{1-\tilde{L}_m}{\tilde{L}_m}$ $\omega_1 = \omega_p \tilde{L}_m$

$\tilde{L}_m$ = depolarization factor

CALCOLO ELETTRODINAMICO ESATTO DI CLUSTERS SFERICI METALLICI

(TEORIA DI MIE)

è indispensabile per tener conto di particelle > 10 nm (stima molto col puramente approx) e distribuzioni di particelle

Si tratta della soluzione generale del problema della diffrazione di una sfera singola di

materiale arbitrario, con l'uso dell'elettrodinamica è stata data per la prima volta da Mie nel 1908.

Egli ha applicato le equazioni di Maxwell con appropriate condizioni al contorno, in coordinate sferiche e usando un espansione multipolare per i campi Elettrici e magnetici incidenti

i parametri di input sono:

- particle size
- le funzioni ottiche { della particella / del mezzo circostante

[... salto le formule]

Qui si proponeva di descrivere l'assorbimento ottico e lo scattering della luce da parte di un cluster e capire gli esperimenti di Steubing di estinzione ottica.

Divise il problema in 2 parti:

1 - elettromagnetica (tratta da Principi Primi)

2 - Materiale (che viene trattato introducendo la funzione dielettrica

fenomenologica $\varepsilon(\omega, R)$
che può essere presa da
dati sperimentali o da classiche
modelli)
$\varepsilon(\omega, R)$ può differire da ε_{bulk}
per un cluster implica
una media sui contributi di
atomici+elettroni del cluster
e sul volume del cluster
se la cosa è bentatta
vengono fuori i responsi
spettrali osservati sperimentalmente.

la teoria di Mie così ristretta nel suo costrutto
fenomenologico non fornisce informazioni fisiche
delle proprietà del materiale tipo sul moto confinato degli e^- o sugli stati discreti.

60 anni dopo, l'ASSORBIMENTO DI MIE è stato reinterpretato seguendo concetti più moderni di "COLLECTIVE PLASMONS OSCILLATIONS" di differente ordine multipolare.

Più precisamente queste eccitazioni collettive
sono PLASMON POLARITONS se eccitati con mezzi
ottici, in contrasto con i FREE PLASMONS che invece
sono eccitati da e^- veloci.

de RISONANZE DI MIE vengono per la prima volta
chiamate Plasmons da Schopper in analogia
alle oscillazioni di plasma gassoso legato
la trattazione di Mie vale per CLUSTER NEUTRI e
non carichi

Il termine SURFACE PLASMON è spesso usato in connessione con l'eccitazione ottica di clusters metallici.
In realtà queste eccitazioni sono PLASMON POLARITONS perché essi sono ACCOPPIATI al campo EM esterno e sono diversi dai plasmoni liberi nei cluster

---

La teoria di Mie, formulata per scattering da sfere / cluster sferico è stata estesa nel tempo a
- cluster non sferici (sferoidi, ellissoidi, cubi)
- particelle core-shell (eterosistemi sferici)
- effetti di substrato
- " near field (SERS)
- " ottici non lineari
- Risposte non locali e assorbimenti di superficie addizionali
- plasmoni longitudinali

SINGOLI CLUSTERS: effetti intrinseci delle proprietà ottiche

Le equazioni materiali della teoria elettromagnetica includono le funzioni dielettriche del materiale come

PARAMETRI DI INPUT NON SPECIFICATI.

INTERPRETAZIONE & DETERMINAZIONE } delle loro grandezze numeriche sono demandate alle teorie microscopiche del materiale che descrivono $\varepsilon(\omega)$ come quantità LOCALE o NONLOCALE

Questa $\varepsilon(\omega)$ rappresenta un sistema più che una quantità materiale in quanto include EFFETTI DI SUPERFICIE che sono LEGATI AL CLUSTER SIZE

Queste correzioni a $\varepsilon(\omega)$ la rendono size-dependent nella SMALL CLUSTER REGION

Se la size è "Large", le dipendenze di Mie assorbimento / estinzione sono dovute a effetti elettrodinamici, "ESTRINSECI"

$\varepsilon \to \varepsilon(\omega)$ (BULK)

$2R > 10nm$ e si usa la funzione dielettrica del materiale BULK

Se la size è "Small"

$\varepsilon \to \varepsilon(\omega, R)$

Qui gli effetti derivano dalla size del cluster

"INTRINSECI"

un esempio possono essere le distanze interatomiche che si accorciano nel cluster rispetto al bulk metal

n. ≠ no di coordinazione

effetti dovuti alla superficie

es Au e Au_2

Ag e Ag_2

La funzione dielettrica è definita come una media sulle POLARIZZABILITÀ MICROSCOPICHE, che implicano cambiamenti della struttura elettronica e atomica del cluster

Quando viene usata la teoria di Mie per valutare le proprietà ottiche - e questo è indispensabile per i large clusters

C'è la necessità di trovare una funzione dielettrica appropriata

[noi usiamo nel TMP-BEM la $\varepsilon(\omega)$ sperimentale bulk derivata dalla determinazione di n e k]

REMIND: le ε sono additive, dicono non n e k $2R > 10nm$

L'applicazione della teoria di Mie a particelle di diametro < 10nm richiede una $\varepsilon(\omega, R)$ mediata su tutto il cluster di

$$\bar{\varepsilon}(\omega, R) = \frac{1}{\frac{4\pi}{3} R^3} \int_0^R \varepsilon(\omega, r)\, 4\pi r^2 dr$$

fino al 1993 (Kreibig's book) non esiste una teoria completa per gli effetti intrinseci di ε

Tuttavia ci sono molti modelli approssimati per certi aspetti cui accenniamo qui sotto.

- Aspetti generali di $\varepsilon(\omega, R)$ di cluster metallici

il modo più semplice, che evita il problema di una formulazione nonlocale della Teoria elettrodinamica è di

DERIVARE una qualche funzione dielettrica $\varepsilon(\omega, R)$

{ COMPLESSA
{ - COESA

dipendente dalle dimensioni del Cluster R

$$\vec{D}(\omega, R) = \varepsilon(\omega, R)\vec{E}(\omega)$$

il proposito è di trovare una $\varepsilon(\omega, R)$ che fornisca spettri di Mie corrispondenti in maniera QUANTITATIVA agli spettri sperimentali del cluster in esame

per semplicità verranno trattati i casi di forma sferica e cubica.

$\varepsilon(\omega, R)$

$R \to \infty \Rightarrow \varepsilon(\omega, \text{Bulk})$

$R \to R_{atom} \Rightarrow |\varepsilon(\omega, R)|$ è finita

la dipendenza da R può essere continua o

discontinue in relazione a forme strutturali / transizioni di fase etc.

Alcuni modelli teorici che esamineremo in seguito predicono eventualmente una correzione di ε_2 PROPORZIONALE A $1/R$, riflettendo la competizione tra superficie e volume del cluster

---

USO CONCETTUALE DI ε per la descrizione del response materiale di un cluster

1) distinzione tra elettrone singolo e effetti collettivi NEL PROCESSO DI ECCITAZIONE

   Es. Assumendo l'eccitazione collettiva di un SURFACE PLASMON DI POLARE descritta nella APPROSSIMAZIONE QUASISTATICA

   significa che

   il cluster è approssimato da un DIPOLO SINGOLO PUNTIFORME che reagisce al campo esterno

   In questo caso non si parla di sovrapposizione di contributi individuali al response totale.

I metodi convenzionali per derivare ε, come per esempio il modello di Drude di solito mixano effetti monoelettronici e collettivi. Per esempio la parte reale di ε (ε_1) è dominata da effetti collettivi attraverso il parametro ω_p.

In contrasto, la parte immaginaria di ε (ε_2) contiene la frequenza di rilassamento Γ che è interpretata, secondo il modello classico della conduttività elettrica come SINGLE-ELECTRON COLLISIONS

è come se l'eccitazione collettiva CROLLASSE a causa di eventi causati dal singolo e durante il suo eccitazione lifetime

Processi collettivi e individuali possono dipendere da R in maniera diversa -

Tuttavia ε_1 e ε_2 sono connesse intrinsecamente dalle relazioni di Kramers-Kronig QUINDI non possono essere descritte da side effects INDIPENDENTI.

Quindi questi modelli convenzionali hanno INCONSISTENZE -

2) I cluster sono più piccoli della PENETRATION DEPTH di E incidente che nei corrispondenti materiali bulk.

Clusters consistenti di "good metals" sono + piccoli del cammino libero medio di bulk per quanto riguarda il rilassamento di energia e momento

da questo punto di vista, esperimenti ottici sui clusters dovrebbero, in principio dove E non complicate da effetti nonlocali

---

ORA UN EXCURSUS sui MODELLI DI $\varepsilon(\omega, R)$

MODELLI CLASSICI $\varepsilon(\omega, R)$

- limited e' mean free path
(frame della teoria classica della conduttività elettrica)

la frequenza di rilassamento di un materiale bulk è composta di vari contributi [illegible]

delle interazioni con fononi, e⁻, impurità, difetti reticolari.

$$\sum_i \Gamma_i = \Gamma_\infty$$

Ciò può essere espresso introducendo il CAMMINO LIBERO MEDIO DI BULK ℓ_∞

Le collisioni cancellano la memoria fra e⁻ finchè che queste collisioni sono solo LEGGERMENTE ANELASTICHE, cioè dissipanti solo l'energia / momento in eccesso - dovuti al campo esterno - Solo gli elettroni vicini alla superficie di Fermi contribuiscono.

Quindi (vF e ℓ_∞ tabulati)

$$\Gamma_\infty = \frac{v_F}{\ell_\infty}$$